

VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN AN SILIKATZEMENTEN
MIT UND OHNE FASERZUSATZ

VON

AXEL SCHULZ

1967

Aus der Konservierenden Abteilung (Leiter: Prof. Dr. Dr. W. Ketterl)
der Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
(Direktor: Prof. Dr. F. Jung)
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN AN SILIKATZEMENTEN
MIT UND OHNE FASERZUSATZ

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Zahnheilkunde
der Hohen Medizinischen Fakultät der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

AXEL SCHULZ

Zahnarzt aus Zwickau/Sachsen

MAINZ 1967

Dekan: Professor Dr. L. Diethelm
Referent: Professor Dr. Dr. P. Riethe
Korreferent: Professor Dr. Dr. W. Ketterl
Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juli 1967



Gesamtherstellung: Ditters Bürodienst Mainz, Steingasse 19, Tel. 24293

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Einleitung	1
ADA - Spezifikation Nr. 9	1
Untersuchte Zemente	4
Bestimmung der Standardkonsistenz	5
Bestimmung der Druckfestigkeit	6
Bestimmung der Löslichkeit	7
Bestimmung der Schlagbiegefestigkeit	9
Bestimmung der Schlagbiegefestigkeit nach Korrosion	15
Mathematisch-statistische Methodik	16
Zusammenfassung	32
Literaturverzeichnis	33

EINLEITUNG

In der einschlägigen Literatur finden wir des öfteren Abhandlungen über die sog. Gitterfaserzemente und deren Vergleich mit anderen, nicht faserarmierten Silikatzementen. Ihre Beurteilung ist recht verschiedenartig, so schreibt Hattemer, W. N. (1957):

"Die Gitterwerkstoffe zeigten sich in den mechanischen Eigenschaften den Zementpräparaten gleichen Anwendungsgebietes gegenüber ca. 10 bis 100% überlegen, weniger günstige Ergebnisse allerdings, insbesondere hinsichtlich ihrer Löslichkeit, bestätigen die bereits erwähnte Tatsache, daß die Steigerung einer Eigenschaft eines Füllungsmaterials häufig durch Minderung einer anderen erkauft ist."

McConnel, D. und Brawley, E. G. (1960) führen aus:

"Es scheint unwahrscheinlich, daß sich eine Vergrößerung der Druckfestigkeit von Silikatzementen durch den Zusatz von Glasfasern ergibt."

Wie schon Block, G. (1959) in seiner Arbeit abschließend andeutet, werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Silikatzemente laufend verbessert.

Um die Frage zu klären, wie das Verhältnis von Gitterfaserzementen zu Silikatzementen zur Zeit zu beurteilen ist, wurden eine Reihe von Untersuchungen angestellt, die nachfolgend beschrieben werden.

Da es in Deutschland keine Bestimmungen über Untersuchungsmethoden für Silikatzemente gibt, wurden die sog. ADA-Bestimmungen zur Herstellung und Prüfung der von uns hergestellten Prüfkörper herangezogen. Diese Bestimmungen erschienen erstmals im Jahre 1938 als Arbeit von Paffenbarger, G. C., Schoonover, J. C. und Sounder, W. Bedingt durch die Verbesserung der Eigenschaften der Silikatzemente wurden sie 1950 in abgeänderter Form in "The Journal of the American Dental Association" als "American Dental Association Specification No. 9 For Dental Silicate Cement First Revision, Effective July 1. 1950" erneut herausgegeben. Zum besseren Verständnis der folgenden Abschnitte wird die ADA-Spezifikation für zahnärztliche Silikatzemente vorangestellt.

ADA-SPEZIFIKATION Nr. 9

1. Revision, gültig seit 1. Juli 1950 (auszugsweise)

A. Anwendbare Spezifikation

- A. 1. Es gibt keine andere anwendbare Spezifikation außer der "American Dental Association Specification".

- B. Typen, Grade und Klassen.
- B. 1. Typen: Nur eine Zementart wird beschrieben.
- B. 2. Farbe: Die Farbe des abgebandenen Zementes wird vom Käufer vorgeschrieben.
- C. Material und Verarbeitung.
- C. 1. Material: Diese Beschreibung gilt für Zahnzemente, die zur Wiederherstellung im Frontzahnggebiet gebraucht werden. Der Zement soll aus Pulver und Flüssigkeit bestehen, die, wenn sie in der üblichen Weise mit einem Spatel auf einer Glasplatte gemischt werden, abbinden und erhärten.
- C. 2. Verarbeitung: Die Verarbeitung muß einwandfrei ausgeführt werden. Pulver, Flüssigkeit und ihre Behälter sollen frei von Mängeln sein, die ihr Aussehen und ihre Verwendbarkeit beeinträchtigen könnten.
- D. Forderungen.
- D. 1. Flüssigkeit: Die Flüssigkeit soll wasserklar sein, und die Flasche soll keine Ablagerungen oder Niederschläge enthalten.
- D. 1. a. Es soll 20% mehr Flüssigkeit geliefert werden, als für die Mischung der gesamten Pulvermenge einer vollen Flaschenportion (ca. 14 g) zur Prüfkonsistenz benötigt wird.
- D. 2. Das Pulver muß frei sein von Fremdkörpern wie Schmutz und Fäden. Der Farbstoff soll im Pulver gleichmäßig verteilt sein.
- D. 3. Zement: Der Zement, in der nachfolgend beschriebenen Weise durchgespatelt, soll keine Klumpen oder Körner bilden.
- D. 3. a. Prüf-Konsistenz: Die Prüfkonsistenz soll soviel Gramm Pulver, mit 0.4 ml Flüssigkeit angerührt, enthalten, um einen Scheibendurchmesser von 25 mm $\pm$ 1 zu bekommen (vgl. hierzu die Beschreibung zur Bestimmung der Standard-Konsistenz).
- D. 3. b. Abbindezeit: Die Abbindezeit soll nicht weniger als drei und nicht mehr als acht Minuten betragen.
- D. 3. c. Druckfestigkeit: Die Druckfestigkeit soll nicht kleiner als 1620 kg/cm² sein für Proben, die 24 Stunden nach der Mischung belastet werden.
- D. 3. d. Transparenz: Die Undurchsichtigkeit, dargestellt durch das Kontrastverhältnis $C_{0.70}$, soll 24 Std. nach der Mischung nicht weniger als 0,35 und nicht mehr als 0,55 betragen. Das Kontrastverhältnis $C_{0.70}$ ist das Verhältnis zwischen der scheinbaren Reflexion des Tageslichtes des Zementkörpers von 1 mm Dicke vor einem schwarzen Hintergrund und der scheinbaren Tageslichtreflexion des Probekörpers vor einem weißen Hintergrund, der seinerseits eine scheinbare Tageslichtreflexion von 70% bezüglich Magnesiumoxyd (MgO) hat.

- D. 3. e. Löslichkeit und Verwitterung: Die Löslichkeit und Verwitterung des Zementes soll nicht mehr als 1.4% des Gewichtes betragen, wenn der Probekörper für 24 Std. in destilliertem Wasser von 37°C aufbewahrt wird.
- D. 3. f. Arsengehalt (wasserlösliches Arsen): Der Arsengehalt des gemischten Zementes soll nicht mehr als 1 Teil auf 500 000 Teile betragen (0,0002 Gew.-%).
- D. 3. g. Anweisungen: Die Gebrauchsanweisung für die Einteilung und Handhabung soll Angaben über die Temperatur der Glasplatte, des Pulver-Flüssigkeits-Verhältnisses, der Einrührgeschwindigkeit des Pulvers und der Mischdauer enthalten.
- E. Prüfmethoden: Die Herstellung der Prüfkörper soll bei einer Temperatur erfolgen, die zwischen 18 und 24°C liegt. Die relative Luftfeuchtigkeit soll zwischen 55 und 75% betragen. Alle Apparaturen, Instrumente und Geräte sollen sauber, trocken und frei von Teilchen erhärteten Zementes sein. Das Mischungsverhältnis wird bestimmt durch eine genormte Konsistenz. Die Anrührtechnik der Probekörper soll derjenigen der Gebrauchsanweisung der einzelnen Packung entsprechen.

Von den Anforderungen, die hier an das einzelne Silikatzement gestellt werden, sind nach unserer Meinung nur die Druckfestigkeit und die Löslichkeit wichtig. Abbindezeit, Transparenz und Arsengehalt dagegen lassen sich vom Hersteller leicht den ADA-Forderungen anpassen, bzw. werden bei fehlender Übereinstimmung von dem einsichtigen Verbraucher abgelehnt.

In den letzten Jahren sind über diese ADA-Bestimmungen hinaus Untersuchungen angestellt worden, die die mechanischen Eigenschaften eines Zementes noch stärker charakterisieren, als das z.B. durch die Bestimmung über die Druckfestigkeit zum Ausdruck kommt.

So stellten Rottke, R. (1954) und Hattemer, W.N. (1957) Untersuchungen über die "Kantenfestigkeit" von Silikatzementen an. Zu diesem Zweck wurden Prüfkörper auf Biegung beansprucht und die zum Brechen der Prüfkörper nötige Größe, das Biegemoment, gemessen. Die Größe des Biegemomentes wurde gleich der Kantenfestigkeit gesetzt. Hattemer, W.N. (1957) war es auch, der in einer anderen Arbeit eine weitere Größe experimentell erarbeitete, die nach unserer Ansicht die Kantenfestigkeit eines Werkstoffes besser als Biegemoment charakterisiert: die sog. "Schlagbiegefestigkeit". So wird bei den im Mund vorkommenden Bedingungen eine Frontzahnfüllung mit Kantenaufbau nicht mit langsam steigender Kraft abscherend, sondern plötzlich und mit maximal großer Kraft belastet (vgl. hierzu auch Riethe, P. und Sattler, H. (1961).

Aus diesem Grund wurden neben den schon erwähnten, allgemeinen Forderungen der ADA - betreffend Löslichkeit und Druckfestigkeit - auch die Schlagbiegefestigkeit an einer Auswahl von Silikatzementen getestet.

Untersucht wurden die in Tabelle I zusammengestellten Materialien.

Bei der Auswahl der Zemente wurden die Produkte bevorzugt, deren Verarbeitung generelle und keine regionale Bedeutung zukommt. Darüber hinaus wurde jeweils die gängigste Farbe eingesetzt, um zu vermeiden, daß ein Material zur Untersuchung kam, das längere Zeit lagerte und in seinen Eigenschaften minderwertig eingestuft werden mußte.

Tabelle I

Zemente	Hersteller	Angaben über:		Farben
		Pulver	Flüssigkeit	
Diasilic	Jota	K 1	K1 normal	21
BS 58	Bayer	3U5	511	3
Super Syntrex	De Trey	CG1	CK1	23
Achatit-Biochromatic o. F. ⁺	Vivadent	350	347	22
Achatit-Biochromatic	Vivadent	350	347	22
Achatit-Biochromatic SF 12 ⁺⁺	Vivadent	350	347	22
Achatit SF 7 ⁺⁺	Vivadent	314	322	4

⁺) o. F. = ohne Fasern

⁺⁺) Achatit-Versuchsmaterial

o) Diese Angaben standen auf den Fläschchen der einzelnen Zemente.

Die Zemente "Achatit-Biochromatic ohne Fasern" sowie die beiden "Achatit-Versuchsmaterialien" wurden von der Firma Vivadent freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Die drei Zemente mit der Bezeichnung "Achatit-Biochromatic" haben die gleichen Silikatzement-Komponenten wie das "Achatit-Biochromatic ohne Fasern". "Achatit-Biochromatic" und "Achatit-Biochromatic SF 12" unterscheiden sich lediglich im Faserzusatz, wobei dem ersten Produkt 1.5% Fasern von 2 mm Länge zugesetzt waren, dem "Achatit-Biochromatic SF 12" dagegen 1% einer Spezialfaser (Länge 1 mm), die eine bessere Haftung im Silikat-Grundmaterial gewährleisten sollte.

Das "Achatit-Versuchsmaterial SF 7" hatte den gleichen Faserzusatz wie

"Achatit-Biochromatic SF 12", unterschied sich aber in der Zusammensetzung der Zementkomponente, die zu einer früheren Zeit produziert worden war.

Sämtliche Materialien entsprachen den Punkten C.1, C.2, D.1, D.2, D.3 und D.3.g der ADA. Lediglich die Gitterfaserzemente (ausgenommen das "Achatit-Biochromatic ohne Fasern") entsprachen nicht dem Punkt D.2, der den Zusatz von Fremdkörpern verbietet.

Bei der Herstellung und Prüfung der Prüfkörper wurde der Punkt E der ADA-Bestimmungen in allen Teilen beachtet, so daß die besondere Erwähnung der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit bei der Beschreibung der einzelnen Untersuchungsmethoden und -ergebnisse in den folgenden Abschnitten unterbleiben kann.

BESTIMMUNG DER STANDARDKONSISTENZ

Um bei Vergleich zwischen Silikatzementen gleiche Bedingungen zu erhalten, werden alle Zemente in der gleichen Konsistenz angerührt.

Diese sog. Standardkonsistenz wird mit der Pulvermenge erhalten, die, mit 0.4 ml Flüssigkeit angerührt, bei Belastung eine Scheibe von 25 ± 1 mm ergibt. Im einzelnen wird dabei so vorgegangen:

Eine abgewogene Pulvermenge wird auf einer Glasplatte (15x7x2 cm) in zwei gleiche Hälften geteilt, die eine Hälfte wird abermals halbiert. Diese Pulvermenge wird mit 0.4 ml Flüssigkeit nach folgendem Zeitplan angerührt ...

- 0 - 15 sec. - $1/2$ der Pulvermenge,
- 15 - 30 sec. - $1/4$ der Pulvermenge,
- 30 - 45 sec. - $1/4$ der Pulvermenge,
- 45 - 60 sec. - die Masse wird bis zur völligen Homogenität durchgeschpachtelt.

Die Anrührzeit darf auf keinen Fall länger als 1 Minute sein. Von der weichen Masse werden nun 0.5 ml in einem geeichten Glasröhrchen abgemessen und auf eine Glasplatte ausgestoßen.

Genau 2 Minuten nach Anrührbeginn wird die Masse mit einer 20 g schweren Glasplatte belastet und auf diese vorsichtig ein Gewicht von 2480 g gesetzt.

Nach insgesamt 10 Min. werden verschiedene Durchmesser des auf diese Weise hergestellten Plättchens gemessen. Der Mittelwert beträgt bei richtiger Konsistenz 25 ± 1 mm.

Ist das Plättchen zu groß, war die Pulvermenge zu klein (und umgekehrt).

Das durchschnittliche Pulvergewicht aus drei Bestimmungen, bezogen auf 0.4 ml Flüssigkeit, wird auf 0.05 g abgerundet und als Standardkonsistenz allen folgenden Prüfungen zugrunde gelegt.

Es ergaben sich für die einzelnen Zemente die in der Tabelle II zusammengestellten Pulvermengen.

Tabelle II

Zemente	Stand. -Kons.
Diasilic	1.35 g
BS 58	1.45 g
Super Syntrex	1.50 g
Achatit-Biochromatic o. F.	1.50 g
Achatit-Biochromatic	1.50 g
Achatit-Biochromatic SF 12	1.50 g
Achatit SF 7	1.60 g

BESTIMMUNG DER DRUCKFESTIGKEIT

Der in Standardkonsistenz angerührte Zement wird in die Formen zur Bestimmung der Druckfestigkeit eingefüllt. Die Form ist zerlegbar und hat eine Bohrung von 12 mm Tiefe und 6 mm Durchmesser. Die Form wird nach Einfüllen der Masse durch eine äußere Umfassung zusammengehalten und gleichzeitig geschlossen. Sie wird 3 Minuten nach Anrührbeginn in einen Thermostaten bei 37°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit für 57 Minuten aufbewahrt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Prüfkörper an seiner Ober- und Unterfläche mit Siliciumcarbid auf einer Glasplatte in feuchtem Zustand abgeschliffen. Die Schliffflächen müssen planparallel zueinander und rechtwinklig zur Zylinderachse sein. Dann erst werden die inneren Teile der Form geöffnet und der Körper 23 Stunden bei 37°C in destilliertem Wasser gelagert.

Die Prüfung auf Druckfestigkeit erfolgt nach insgesamt 24 Std. in einer hydraulischen Presse, deren Kolbenvorschubgeschwindigkeit 0.25 mm/min betragen soll. Es ist darauf zu achten, daß der Prüfkörper dauernd feucht ist. Für den Durchschnittswert sind mindestens drei Werte, die nicht mehr als 15% vom Gesamtdurchschnittswert der Prüfkörper abweichen dürfen, nötig. Das Ergebnis wird auf 10 kg/cm² auf- bzw. abgerundet. Die Druckfestigkeit der einzelnen Zemente wurde an je sechs Prüfkörpern bestimmt. Es ergaben sich folgende Werte (in kg/cm²):

Tabelle III

Diasilic	BS 58	Sup. Syn.	Ach. o. F.	Ach. Bio.	Ach. SF 12	Ach. SF 7
1335	1246 ⁺	2314	2314	2154	2225	1602 ⁺
1513	1655	2492	2510	2189	2314	2136
1584	1816	2528	2581	2314	2403	2332
1602	1887	2599	2723	2350	2439	2403
1602	1922	2848	2759	2350	2492	2492
1655	1994	2884	2830	2456	2528	2581
1550	1750	2610	2620	2300	2400	2260

+) Werte, die 15% vom Durchschnittswert abweichen.

Mittelwerte

Da bei den Prüfungen für BS 58 und dem Versuchsmaterial Achatit SF 7 jeweils ein Prüfkörper 15% unter dem Durchschnitt (s. letzte Zeile der Tab. III) lag, wurde dieser für die entsprechenden Zemente neu berechnet. Tabelle IV zeigt die korrigierten Werte, die in Abbildung 1 zur besseren Übersicht graphisch dargestellt wurden.

Tabelle IV

Druckfestigkeit von Silikatzementen nach 24 Std. (Werte in kg/cm²).

Diasilic	1550
BS 58	1850
Super Syntrex	2610
Achatit-Biochromatic o. F.	2620
Achatit-Biochromatic	2300
Achatit-Biochromatic SF 12	2400
Achatit SF 7	2390

BESTIMMUNG DER LÖSLICHKEIT

Der in Standardkonsistenz angerührte Zement wird in die Aussparungsform zur Bestimmung der Löslichkeit gestrichen. In diese Form ist ein V₂A-Draht zur späteren Aufhängung der Prüfkörper eingespannt.

Die Aussparung ist kreisrund und hat die Maße:

20 mm Durchmesser, 1.8 mm Tiefe.

Mit einer Deckplatte wird die Form fest verschlossen und 3 Min. nach Anrührbeginn in einen Thermostaten bei 37°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit für weitere 57 Min. gelegt.

Nach einer Stunde werden jeweils 2 Prüfkörper sofort in einem tarierten Wägeglast gewogen. Dabei ist von dem Gewicht der Prüfkörper das Gewicht der vorher abgewogenen V_2A -Drähte abzuziehen. Danach werden die 2 Prüfkörper sofort in ein Glas mit 50 ml destilliertem Wasser eingehängt und weitere 23 Std. bei 37°C aufbewahrt.

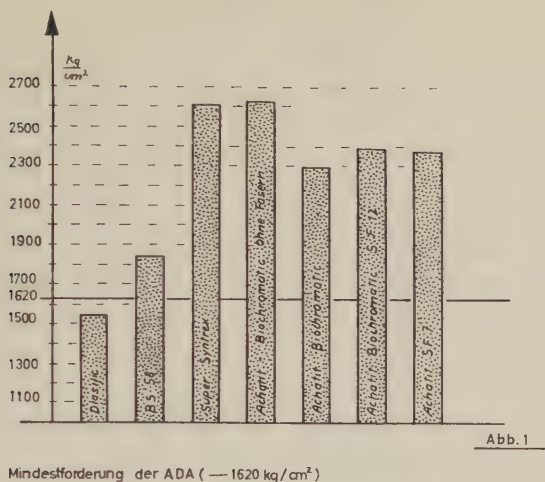
Nach dieser Zeit werden die Prüfkörper aus dem Glas entfernt. Dabei werden sie mit destilliertem Wasser abgespritzt, um einen eventuellen Belag mit in das Lösungswasser zu spülen.

Das Lösungswasser wird quantitativ in eine konstant gewogene V_2A -Schale übergespült. Der Inhalt der Schale wird langsam bei 100-110°C eingedampft und dann bis zur Gewichtskonstanz bei 150°C getrocknet. Die Gewichtskonstanz soll mindestens durch 3 Wägungen in 30-minütigem Abstand belegt sein. Das Wiegen der Schalen muß sehr rasch erfolgen, da der Rückstand stark hygroskopisch ist.

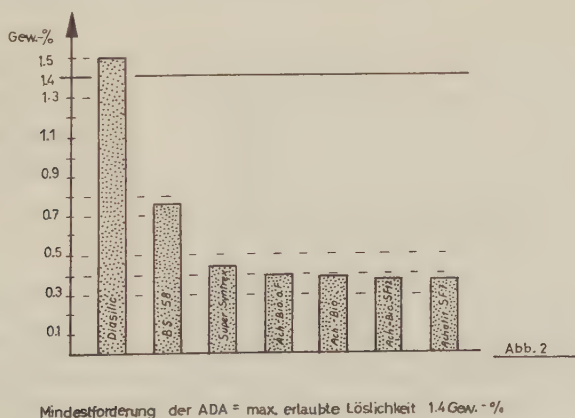
Die Löslichkeit des Zementes wird in Prozenten des Gewichtsverlustes von 2 Prüfkörpern angegeben. Es müssen jeweils mindestens 2 Bestimmungen durchgeführt werden (entspricht 4 Prüfkörpern). Der Mittelwert aus diesen Messungen wird auf 0.01% aufgerundet.

Es wurden je Zementsorte 4 Prüfkörper angefertigt, d.h., es wurden je 2 Bestimmungen der Löslichkeit ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengestellt.

Die Mittelwerte aus diesen Ergebnissen sind aus Tabelle VI ersichtlich, außerdem aus der graphischen Darstellung (Abb. 2).



Bei Betrachtung der graphischen Darstellung erkennt man, daß lediglich das BS 58 den ADA-Forderungen nicht entspricht, während die anderen Zemente erheblich über der Mindestforderung der ADA liegen. Beim Vergleich der Werte von Achatit-Biochromatic ohne Fasern und der Gitterfaserzemente fällt auf, daß der Zusatz von Fasern die Druckfestigkeit um ca. 10% verringert, was jedoch bei den hohen Ausgangswerten nicht ins Gewicht fallen dürfte.



Es zeigt sich, daß von den Silikatzementen wieder Diasilic den ADA-Forderungen nicht entspricht. Bei den Gitterfaserzementen wird durch den Zusatz der Faser der an sich schon recht gute Löslichkeitswert des Achatit-Biochromatic o.F. noch verbessert, wenn auch, verglichen mit dem Ausgangswert, nicht erheblich.

Tabelle V

Löslichkeit nach 24 Std. (Gewichte in g)

Gewicht der	Dia- silic	BS 58	Sup. Syn.	Ach. -B. o. F.	Ach.- Bio.	Ach. - SF12	Ach. - SF 7
.. Prüfkörper	2.2542	2.1404	2.0399	2.2276	2.3275	2.2798	2.3075
.. gelöst. Substanz	0.0313	0.0171	0.0093	0.0078	0.0098	0.0087	0.0087
Gewichte in % der Löslichkeit	1.388	0.799	0.456	0.350	0.421	0.382	0.377
.. Prüfkörper	2.1454	2.0566	2.2018	2.1301	2.3530	2.2021	2.2770
.. gelöst. Substanz	0.0344	0.0153	0.0100	0.0094	0.0082	0.0084	0.0088
Gewichte in % der Löslichkeit	1.604	0.744	0.454	0.441	0.349	0.382	0.387

Tabelle VI

Löslichkeit nach 24 Std. (Angaben in Gew.-%)

Diasilic	1.50
BS 58	0.77
Super Syntrex	0.46
Achatit-Biochromatic o. F.	0.40
Achatit-Biochromatic	0.39
Achatit-Biochromatic SF 12	0.38
Achatit SF 7	0.38

BESTIMMUNG DER SCHLAGBIEGEFESTIGKEIT

Die Schlagbiegefestigkeit eines Körpers ist gekennzeichnet durch das Verhältnis der Energie (=Schlagbiegemoment), die bei plötzlichem Einwirken auf den Körper gerade zum Bruch desselben (Querfläche des Körpers) führt.

$$\text{Schlagbiegefestigkeit} = \frac{\text{Schlagbiegemoment}}{\text{Querfläche}} \left[\frac{\text{g} \cdot \text{cm}}{\text{mm}^2} \right]$$

Für die Herstellung von Prüfkörpern zur Bestimmung der Schlagbiegefestigkeit

gibt es keine ADA-Forderung. Es wurden jedoch alle Forderungen, die für die Herstellung anderer Prüfkörper gelten, auch in diesem Falle berücksichtigt.

Die in Standardkonsistenz angerührten Zemente wurden in die Form zur Herstellung der Prüfkörper für die Bestimmung der Schlagbiegefestigkeit (Abb. 3 und 4) gefüllt. 3 Minuten nach Anrührbeginn kam die Form in einen Thermostaten und wurde bei 37 C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit für weitere 57 Minuten aufbewahrt. Danach wurde die Form geöffnet, der Prüfkörper herausgenommen und weitere 23 Stunden in destilliertem Wasser bei 37 C gelagert. Die Form bestand aus einem teilbaren inneren Teil, in den eine Höhlung zur Aufnahme der Zementmasse hineingearbeitet war (s. Abb. 3).

Die inneren Maße der Form betrugen:

$$15 \times 10 \times 5 \text{ mm}$$

Diese innere Form wurde in eine äußere gespannt (Abb. 4), so daß nach dem Anrühren und Füllen nur noch der abschließende Deckel aufzusetzen und festzuschrauben war.

Die Form war so konstruiert, daß sich die Prüfkörper leicht und ohne Verletzung ihrer Oberfläche entfernen ließen.

Zur Messung der Schlagbiegefestigkeit wurde ein Pendelschlagwerk (-wie es zur Durchführung der Dynstat-Probe benutzt wird-) genommen.

Dieses besteht im wesentlichen aus drei Teilen, die auf einem Guß-Sockel aufgebaut sind: (Abb. 5 und 6)

1. Einspannvorrichtung,
2. Pendel,
3. Meßeinrichtung.

1. Einspannvorrichtung - Diese besteht aus zwei Widerlagern, die es ermöglichen, den Prüfkörper starr und senkrecht einzuspannen (Abb. 7).

2. Pendel - Das Pendel schwingt annähernd reibungsfrei um eine Achse, die sich senkrecht über dem eingespannten Prüfkörper befindet. Die Schwingungsebene liegt senkrecht zur Vorderfläche des Prüfkörpers. Am Ende des Pendels befinden sich ein Gewicht und ein Hammer. Das Gewicht ist so berechnet, daß sich bei einem Fallwinkel von 160° eine maximale Schlagarbeit von 1 kg • cm ergibt.

Die Hammerschneide ist geradlinig und so ausgerichtet, daß sie die Vorderfläche des Prüfkörpers beim Auftreffen in der gesamten Breite berührt.

3. Messeinrichtung - Auf der Drehachse des Pendels ist ein Zeiger befestigt, der in der Ruhelage des Pendels (dabei berührt die Hammerschneide gerade

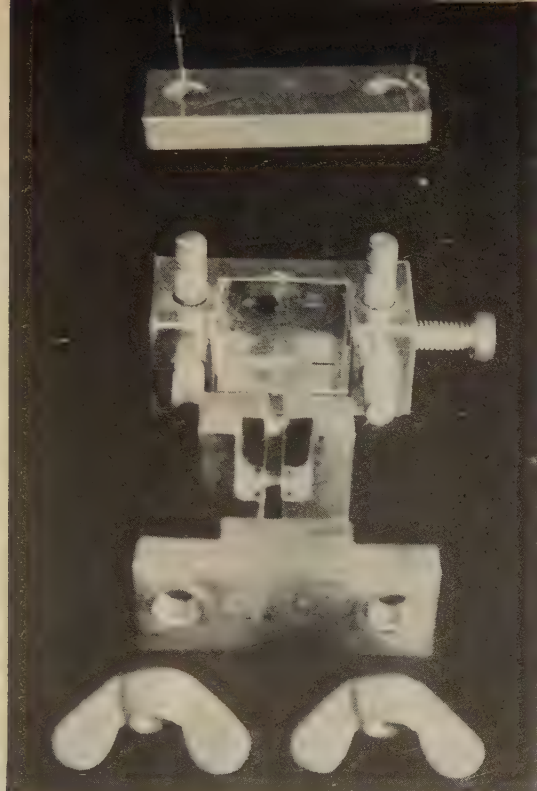


Abb. 3
Prüfform zur Bestimmung
der Schlagbiegefestigkeit

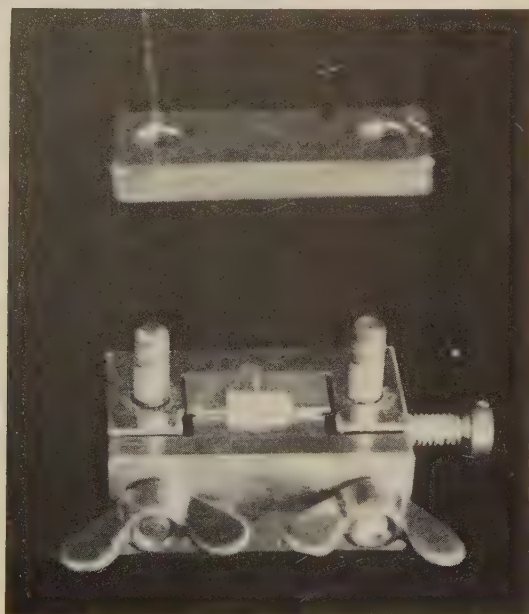


Abb. 4
Form von Abb. 3 nach dem
Zusammensetzen und
Einfüllen der Zement-
masse

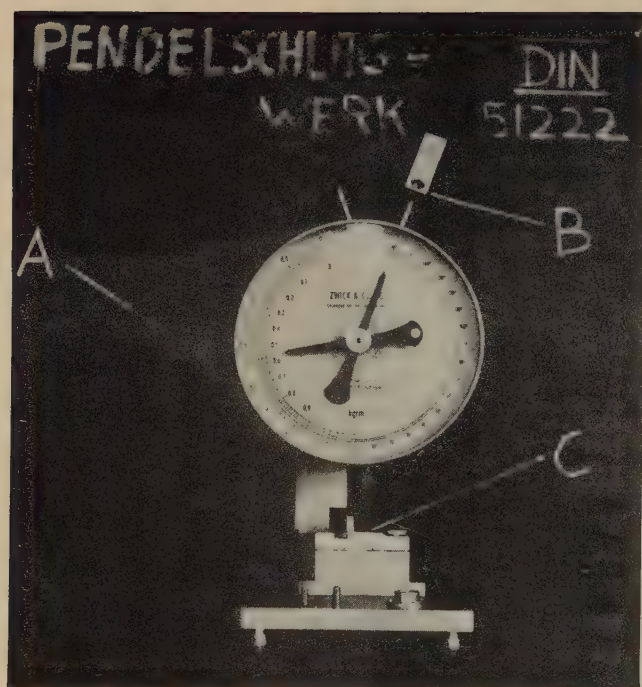


Abb. 5
 Pendelschlagwerk
 (mit eingespanntem
 Prüfkörper)
 A = Meßeinrichtung
 B = Pendel
 C = Einspannvorrichtung

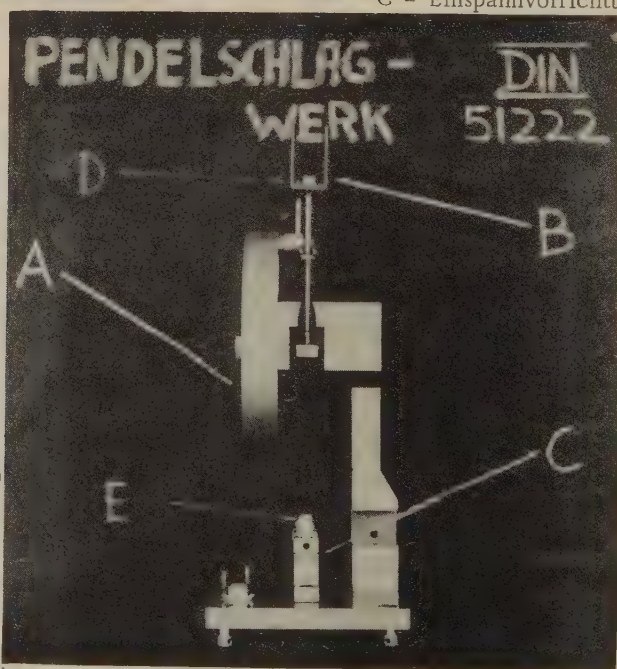


Abb. 6
 Pendelschlagwerk (seitl.)
 A = Meßeinrichtung
 B = Pendel
 C = Einspannvorrichtung
 D = Hammerschneide
 E = eingespannter Prüf-
 körper (Vorderfläche)

Widerlager 1

Prüfkörper

Widerlager 2

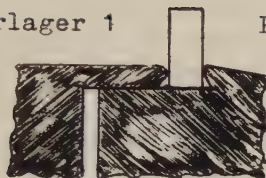


Abb. 7 Schnitt der Einspannvorrichtung

die Vorderfläche des Prüfkörpers) auf einer Meßskala $1 \text{ kg} \cdot \text{cm}$ anzeigt. Dieser Zeiger nimmt nach dem Zerschlagen des Prüfkörpers von diesem Punkt einen Schleppzeiger (in Abb. 5 zeigt er $0.56 \text{ kg} \cdot \text{cm}$ an) mit, der in der höchsten von dem Pendel erreichten Stelle stehen bleibt. Der Ausschlag des Pendels über die Ruhelage ist direkt proportional der nicht verbrauchten Schlagarbeit, d.h., je geringer die Schlagbiegefestigkeit eines Prüfkörpers ist, desto stärker wird der mit Hilfe des Schleppzeigers fixierte Ausschlag des Pendels (und umgekehrt).

Auf der Scala lassen sich direkt die Schlagbiegemomente ablesen. Die Schlagbiegefestigkeit errechnet sich nach dividieren durch die Querfläche, die bei den Prüfkörpern 50 mm^2 betrug.

Zu bemerken ist noch, daß es nötig war, den Schleppzeiger auf eine Reibung einzustellen, die 3% bzw. 4% der gemessenen Werte ausmachte. In Vorversuchen hatte sich herausgestellt, daß es bei geringerer Reibung vorkommen konnte, daß der Schleppzeiger durch den momentanen Anstoß bei dem Auftreffen des Pendels auf den Prüfkörper eine gewisse Beschleunigung erfuhr, so daß er bereits von seiner Ruhelage abwich, während das Pendel noch den Prüfkörper zerschlug. Bei sehr hohen Schlagbiegefestigkeitswerten konnte es somit geschehen, daß der Schleppzeiger einen niedrigeren Wert (also einen größeren Ausschlag) anzeigte, als es dem tatsächlichen Pendelausschlag entsprach.

Diese Abweichung von 3% bzw. - nach erneuter Einstellung - von 4% des gemessenen Wertes vom wirklichen wurde jeweils bei der Berechnung des Mittelwertes aus den einzelnen Ergebnissen berücksichtigt. Im einzelnen wird aber darauf nicht näher eingegangen.

Es wurden, um möglichst genaue Ergebnisse zu erhalten, je Zementsorte 30 Prüfkörper auf Schlagbiegefestigkeit geprüft. D.h., es wurden die Schlagbiegemomente gemessen und nach Errechnung des Mittelwertes auf die Querfläche von 50 mm^2 (s.oben) bezogen.

Die einzelnen Werte der erhaltenen Schlagbiegemomente sind im Abschnitt "Mathematisch-statistische Methodik" zusammengefaßt, in Abb. 8 sind sie zusätzlich graphisch dargestellt.

Die Mittelwerte der Schlagbiegefestigkeit gibt die Tabelle VII wieder.

Tabelle VII

Schlagbiegefestigkeit nach 24 Std. (je 30 Prüfkörper)

Materialien	Schlagbiege- festigkeit in $\text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{mm}^2$	Mittl. Fehler des Mittels in % der SBF	Relative SBF bezogen auf Ach. -Bio. o. F.
Diasilic	6.4	3.53	84.2%
BS 58	6.6	3.79	86.8%
Super Syntrex	7.8	3.36	102.6%
Achatit-Biochromatic o. F.	7.6	3.99	100.0%
Achatit-Biochromatic	11.5	2.82	151.3%
Achatit-Biochromatic SF 12	16.5	2.28	217.1%
Achatit SF 7	16.5	2.28	217.1%

+) SBF = Schlagbiegefestigkeit

Bei der Berechnung der Mittelwerte traten bei den Achatit-Versuchszementen gewisse Schwierigkeiten auf, da ein Teil der Prüfkörper dem Pendel einen solchen Widerstand entgegensetzte, daß kein meßbarer Ausschlag des Zeigers eintrat. Die Prüfkörper waren wohl geknickt, d. h., die Silikatzementgrundmasse war bereits zerbrochen, die Bruchstücke wurden jedoch von den Fasern noch zusammengehalten. Da bei den übrigen Zementen jedesmal der Mittelwert mit dem Maximum der Kurve in der graphischen Darstellung zusammenfiel, so wurde beim Achatit-Biochromatic SF 12 und beim Achatit SF 7 der Mittelwert induktiv durch das Maximum der graphischen Darstellung der einzelnen Schlagbiegemomente in Abb. 8 festgesetzt.

Der mittlere Fehler des Mittelwertes (s. unten) wurde aus den Werten der Prüfkörper errechnet, die bei den Versuchen zerschlagen und nicht nur angeknickt waren.

Um Aussagen über die Genauigkeit (und Reproduzierbarkeit) der Meßergebnisse machen zu können, wurde zusätzlich in der Tabelle VII und in der Tabelle VIII (siehe S. 14) der mittlere Fehler des Mittelwertes in Prozent der Schlagbiegefestigkeitswerte angegeben. Die Berechnung des mittleren Fehlers des Mittelwertes wird in dem Abschnitt "Mathematisch-statistische Methodik" beschrieben.

Die Prozentzahlen in Tabelle VII beziehen sich auf Achatit-Biochromatic ohne Fasern. Aus ihnen ist am deutlichsten zu erkennen, wie sich der Zusatz

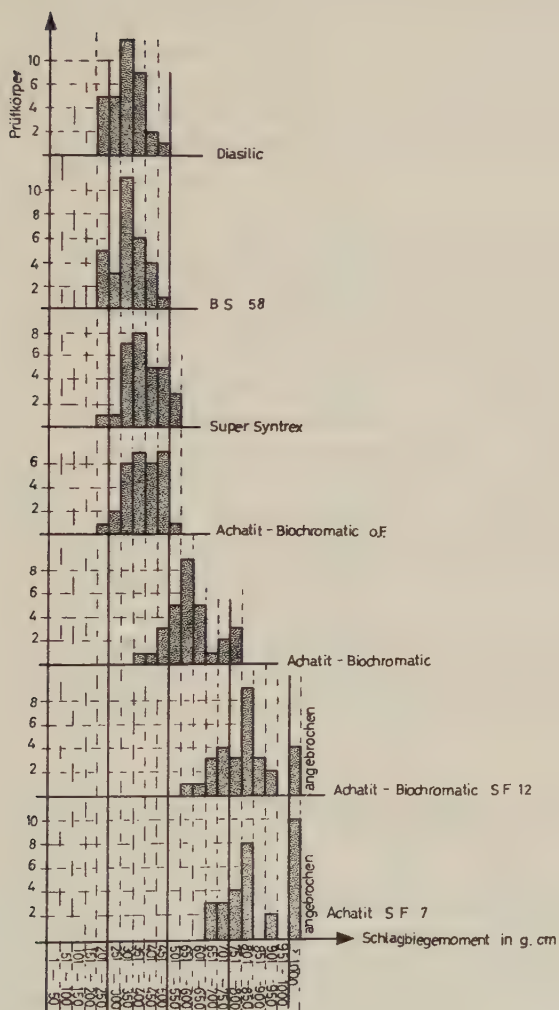


Abb. 8 Schlagbiegemoment nach 24 Stunden

von Glasfasern auf die Schlagbiegefestigkeit der normalen Silikatzemente auswirkt. Während die Schlagbiegefestigkeit der normalen Silikatzemente mehr oder weniger im gleichen Größenbereich liegt (wobei für Diasilic und BS 58 die gleichen Einschränkungen gelten, wie bei der Druckfestigkeit und Löslichkeit), wird die des im Handel befindlichen Achatit-Biochromatic durch den Faserzusatz um ca. 50% erhöht und durch den Zusatz einer Spezialfaser bei den Versuchsmaterialien Achatit-Biochromatic SF 12 und Achatit SF 7 um mehr als 100% verbessert.

Da bei dieser Untersuchung im Gegensatz zur Bestimmung der Druckfestigkeit und Löslichkeit ein signifikanter Unterschied gemessen wurde, interessierte es, wie dieser Unterschied sich in Abhängigkeit von der Zeit verhielt. In früheren Experimenten bewies Block, G. (1959), daß die physikalischen Eigenschaften, durch die komplizierten Abbindevorgänge bedingt, im Verlauf der Zeit Änderungen unterworfen sind und die physikalischen Werte erst nach einem gewissen Zeitraum konstant werden.

Um festzustellen, ob die gemessene Verbesserung durch Faserzusatz eine anhaltende ist oder sich die Schlagbiegefestigkeits-Werte nach einiger Zeit einander angleichen, wurden mit den Materialien Achatit-Biochromatic ohne Fasern und Achatit-Biochromatic Messungen an je 30 Prüfkörpern nach 1 Stunde, 1 Woche und 4 Wochen angestellt.

Die einzelnen Meßwerte der Schlagbiegemomente sind ebenfalls in dem Abschnitt "Mathematisch-statistische Methodik" zusammengefaßt, in Abb. 9 gegenübergestellt worden. Die Mittelwerte der Schlagbiegefestigkeit wurden mit den entsprechenden mittleren Fehlern des Mittelwertes in der Tabelle VIII angegeben.

Man sieht, daß der Unterschied der Schlagbiegefestigkeit zwischen normalem und faserverstärktem Silikatzement nach 1 Stunde am größten ist (93%), d.h., der Glasfaserzusatz gibt dem Zement sofort nach dem Abbinden eine hohe Kantenfestigkeit (wenn man Kantenfestigkeit gleich Schlagbiegefestigkeit setzt), die sich im Laufe der Zeit mit dem Ausbilden der Silikatzementstruktur noch steigert. Diese Steigerung ist auch beim Achatit-Biochromatic festzustellen, da sie jedoch mit wesentlich niedrigeren Ausgangswerten beginnt, ändert sich der Unterschied zwischen normalem und faserverstärktem Silikatzement trotz der relativ größeren Steigerung der Schlagbiegefestigkeit beim Achatit-Biochromatic ohne Fasern nach 24 Stunden nicht mehr wesentlich. Der Zusatz von Glasfasern stellt also eine wirkliche Verbesserung bezüglich der Kantenfestigkeit dar.

Tabelle VIII

Vergleich der Schlagbiegefestigkeit nach verschiedenen Zeiten.
(je 30 Prüfkörper)

Schlagbiege- festigkeit (in g · cm · mm) nach ...	Achatit- Biochromatic ohne Fasern	Achatit- Biochromatic	Verbesserung (Ach. -Bio. o. F. = 100%)
... 1 Stunde	5.9	11.4	93.2%
$S_{\bar{x}}^+$	3.83	3.19	
... 24 Stunden	7.6	11.5	51.3%
$S_{\bar{x}}$	3.39	2.82	
... 1 Woche	7.4	11.4	54.1%
$S_{\bar{x}}$	2.57	2.19	
... 4 Wochen	8.4	13.2	57.1%
$S_{\bar{x}}$	3.21	3.27	

+) $S_{\bar{x}}$ = mittlerer Fehler des Mittelwertes in % der Schlagbiegefestigkeit.

Zum Abschluß dieser Untersuchungen soll noch auf eine interessante Tatsache hingewiesen werden, die sich mehr oder weniger zufällig ergab. Um festzustellen, ob sich die Schlagbiegefestigkeit nach Korrosion in HCl (0.02 m), Laktat-4-Lösung (eine Pufferlösung mit einem pH-Wert von 4, die pro Liter 11.75 ml konz. Milchsäure und 77.0 ml n-Natronlauge enthielt) sowie Coca-Cola ändert, wurden je Zementart (ausgenommen Achatit-Biochromatic SF 12) 15 Prüfkörper angefertigt. Statt 1 Stunde nach Anrührbeginn für weitere 23 Stunden in destilliertes Wasser gelegt zu werden, wurden je 5 Prüfkörper für 23 Std. in HCl, Laktat-4-Lösung und Coca Cola gelegt.

Die nach 24 Stunden gemessene Schlagbiegefestigkeit ergab höchst aufschluß-

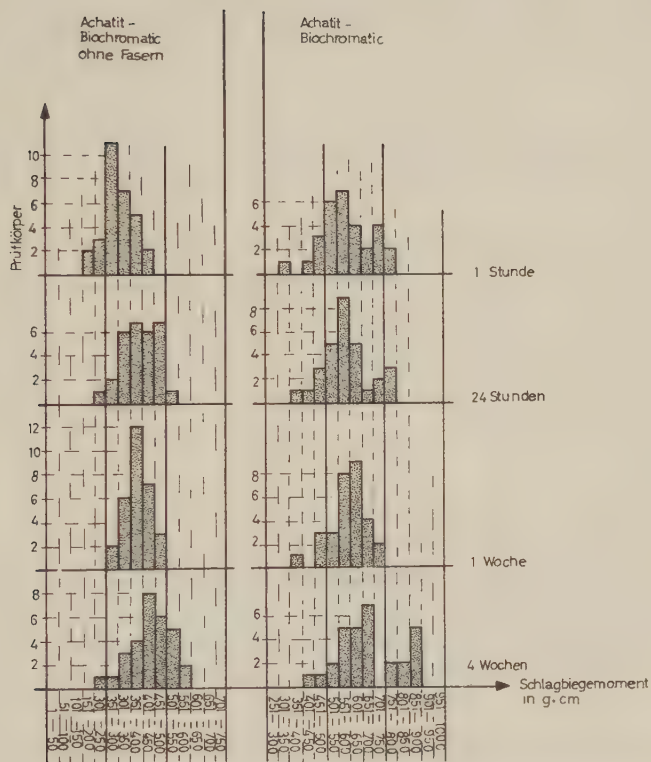


Abb. 9 Schlagbiegemoment in Abhängigkeit von der Zeit (je 30 Prüfkörper)

reiche Werte. Während ein Absinken der Werte erwartet wurde (z. B. ist die Löslichkeit nach Lagerung der Prüfkörper in diesen Flüssigkeiten z. T. erheblich erhöht), konnte statt dessen (mit Ausnahme von 2 Werten) ein leichtes Ansteigen der Schlagbiegefestigkeit gegenüber den Normalwerten festgestellt werden (s. Tabelle IX).

Tabelle IX

Schlagbiegefestigkeit nach 24 Std. nach Korrosion in HCl, Laktat-4-Lösung und Coca Cola (je 5 Prüfkörper) (Werte in g cm mm)

Flüssigkeit	Dia-silic	BS 58	Sup. Syn.	Ach. - Bio. o. F.	Ach. - Bio.	Ach. - SF 7
dest. Wasser	6.4	6.6	7.8	7.6	11.5	16.5
HCl	6.7	8.4	9.0	8.3	12.7	19.2
Laktat-4	6.5	8.6	8.1	7.8	13.1	17.9
Coca Cola	4.6	8.8	9.0	7.5	12.2	17.9

Eine Erklärung für diese Tatsache kann im Augenblick nicht gegeben werden, jedoch ist anzunehmen, daß die Wasserstoffionenkonzentration einen Einfluß auf den Anstieg der Schlagbiegefestigkeitswerte hat. Es traten folgende Änderungen der pH-Werte der benutzten Flüssigkeiten ein (Tabelle X):

Tabelle X

Ansteigen des pH-Wertes nach 23-stündiger Lagerung von je 5 Prüfkörpern.

Flüssigkeit	pH-Wert normal	Änderung des pH-Wertes je nach Zementart
HCl	1.9	... von 2.4 bis 3.1
Coca Cola	2.8	... von 4.2 bis 4.8
Laktat-4	3.9	... von 4.1 bis 4.3

Die geringe Änderung bei der Laktat-4-Lösung ergibt sich wohl aus der Eigenschaft der Pufferlösung.

MATHEMATISCH-STATISTISCHE METHODIK

Um festzustellen, ob die erhaltenen Resultate für die Druckfestigkeit und die Schlagbiegefestigkeit der einzelnen Zemente zufällig Unterschiede zeigen oder ob sie auf einem, in der Materialzusammensetzung begründeten, tatsächlichen Unterschied beruhen, wurden die einzelnen Meßergebnisse statistisch ausgewertet, d. h., auf statistische Signifikanz geprüft. Dies geschah mit Hilfe des sog. Rang-Testes nach Wilcoxon und des Rang-Testes nach Kruskal und Wallis, und zwar folgendermaßen:

Bei der Auswertung der Tabellen wurden nicht die einzelnen Meßwerte benutzt, sondern es wurden deren Rang-Nummern verwendet. D. h., es wurden z. B. den Schlagbiegemoment-Werten Rang-Nummern dergestalt zugeteilt, daß der kleinste Wert die Nummer 1, der zweitkleinste die Nummer 2, der drittkleinste die Nummer 3 usw. und der größte die letzte Nummer erhielt. Hatten mehrere Ergebnisse den gleichen Wert, dann wurden an sie gleichmäßig der Mittelwert ihrer Rangzahlen vergeben. Die Numerierung erfolgte ohne Rücksicht darauf, welcher Gruppe, d. h., welchem Zement der Wert zugehörte.

Dieser Vorgang ist für beide Testarten gleich. Der Rang-Test nach Wilcoxon kann nur bei dem Vergleich zweier unabhängiger Gruppen angewendet werden. Er wurde benutzt, um den Unterschied zwischen Achatit-Biochromatic ohne Fasern und Achatit-Biochromatic nach verschiedenen Zeiten auf Signifikanz zu prüfen.

Der Test von Kruskal und Wallis stellt praktisch die Verallgemeinerung des Wilcoxon-Testes für eine beliebige Anzahl von unabhängigen Gruppen dar. Er wurde herangezogen, um die Unterschiede zwischen den einzelnen Zementen in der Druckfestigkeit und der Schlagbiegefestigkeit nach 24 Std. sowie die Schlagbiegefestigkeits-Werte von Achatit-Biochromatic ohne Fasern und Achatit-Biochromatic in ihrer zeitlichen Änderung zu prüfen.

Das weitere Vorgehen soll anhand des Rang-Testes nach Wilcoxon beschrieben werden; der Rang-Test nach Kruskal und Wallis läuft im Prinzip ähnlich. Man bildet aus den Rang-Nummern der Gruppe mit kleinerer Fallzahl (bei gleicher Fallzahl einer beliebigen Gruppe, hier Achatit-Biochromatic ohne Fasern) die Summe S_1 .

Zur Veranschaulichung soll folgendes Gedankenexperiment dienen:

Man schreibt sämtliche 60 Rangnummern auf Karten und wirft diese in einen Topf. Wenn man sehr oft 30 Karten aus diesem Topf entnehmen und die Summe dieser zufällig entnommenen Rang-Nummern bilden würde, dann würden, kombinatorisch bedingt, bestimmte Rang-Nummern-Summen oft,

andere selten, wieder andere sehr selten auftreten. Man prüft nun, ob die vorliegende Summe S_1 zu den selten auftretenden Summen gehört. Wenn dies der Fall ist, wird die Hypothese zufälliger Entnahme abgelehnt. Als "selten" bezeichnen wir hier das Auftreten in höchstens 1% einer großen Zahl von Versuchen. 1% ist damit die Irrtumswahrscheinlichkeit P, d. h., in 1% verwerfen wir die Zufallshypothese, obwohl sie zutrifft. Wenn z. B. viele Schlagbiegemoment-Werte in der "Achatit-Biochromatic ohne Fasern"-Gruppe im Vergleich zu denen der "Achatit-Biochromatic"-Gruppe klein sind, erhalten sie kleine Rang-Nummern. Die Rangsumme S_1 wird dann entsprechend klein ausfallen. Weicht die Rangsumme so stark von dem Erwartungswert der Rangsumme bei zufälliger Entnahme ab, daß eine Abweichung gleicher Größe nach oben oder unten nur in 1% zufällig vorkommt, wird die Zufallshypothese abgelehnt, d. h., das Ergebnis ist statistisch signifikant.

Im einzelnen wurde beim Wilcoxon-Test so vorgegangen:

Der nach der Zufallshypothese zu erwartende Wert für die Nummernsumme der ersten Gruppe ist

$$E_{S_1} = \frac{1}{2} n_1 (n_1 + n_2 + 1)$$

mit einer Standardabweichung von

$$\sigma_{S_1} = \sqrt{\frac{n_2 \cdot E_{S_1}}{6}}$$

Da sich die Verteilungen von Rangsummen bei einer größeren Zahl von Fällen der Normalverteilung nähern, dürfen wir einen Wert u errechnen aus

$$u = \frac{S_1 - E_{S_1}}{\sigma_{S_1}}$$

S_1 ist die tatsächliche Rangsumme. Die Irrtumswahrscheinlichkeit P kann mit Hilfe einer Tabelle der standardisierten Normalverteilung ermittelt werden.

Zusammenfassung:

$$\begin{aligned} E_{S_1} &= \frac{1}{2} n_1 (n_1 + n_2 + 1) \\ \sigma_{S_1} &= \sqrt{\frac{n_2 \cdot E_{S_1}}{6}} \\ u &= \frac{S_1 - E_{S_1}}{\sigma_{S_1}} \end{aligned}$$

n_1 = Zahl der Fälle der 1. Gruppe, n_2 = Zahl der Fälle der 2. Gruppe.

Beim Rang-Test nach Kruskal und Wallis berechnet man zur Bestimmung der statistischen Signifikanz der erhaltenen Unterschiede für die einzelnen Größen die Testgröße T nach folgender Formel:

$$T = \frac{12}{n(n+1)} \cdot \sum_{i=1}^k \frac{R_i^2}{n_i} - 3(n+1)$$

n = Zahl der Fälle

k = Zahl der Gruppen

n_i = Zahl der Fälle in der Gruppe i

R_i = Rangsumme in der i-ten Gruppe

Die Irrtumswahrscheinlichkeit P für die Testgröße T entnimmt man einer Tabelle für die Verteilung nach ².

Zur Probe kann man sich der Beziehung

$$\sum_{i=1}^k R_i = \frac{n(n+1)}{2} \quad \text{bedienen.}$$

In den Tabellen VII und VIII wurde die Größe "Mittlerer Fehler des Mittelwertes" angegeben. Dieser Wert stellt eine Aussage über die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse dar und errechnet sich nach folgenden Formeln:

$$\text{Mittelwert} \quad \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

$$\text{Einzelfehler} \quad f_i = x_i - \bar{x}$$

$$\text{Summe der Einzel-} \quad \sum_{i=1}^n (f_i^2) = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

$$\text{fehlerquadrate}$$

$$\text{Mittlerer Fehler des} \quad S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

$$\text{Mittelwertes}$$

Tabelle XI

Rang-Test nach Kruskal und Wallis - Druckfestigkeitswert nach 24 Std.
(Werte in $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Diasilic			BS 58		Super Syntrex		Achatit-Biochromatic ohne Fasern	
Nr.	Wert	Rang	Wert	Rang	Wert	Rang	Wert	Rang
1	1335	2	1246	1	2314	19.5	2314	19.5
2	1513	3	1655	8.5	2492	30	2510	32
3	1584	4	1816	10	2528	33.5	2581	35.5
4	1602	6	1887	11	2599	37	2723	38
5	1602	6	1922	12	2848	41	2759	39
6	1655	8.5	1994	13	2884	42	2830	40
$R_1 =$		29.5	$R_2 =$	55.5	$R_3 =$	203.0	$R_4 =$	204.0

Achatit - Biochromatic		Achatit - Biochromatic SF 12		Achatit SF 7		Nr.
Wert	Rang	Wert	Rang	Wert	Rang	
2154	15	2225	17	1602	6	1
2189	16	2314	19.5	2136	14	2
2314	19.5	2403	25.5	2332	22	3
2350	23.5	2439	27	2403	25.5	4
2350	23.5	2492	30	2492	30	5
2456	28	2528	33.5	2581	35.5	6
$R_5 =$	125.5	$R_6 =$	152.5	$R_7 =$	133.0	

$$T = \frac{12}{42 \cdot 43} \cdot 23911.83 \cdot 3 \cdot 43 \quad \text{Probe: } \sum_{i=1}^k R_i = \frac{n(n+1)}{2}$$

$$T = 0.006645 \cdot 23911.83 \cdot 129 \quad 903.0 = \frac{1806}{2}$$

$$T = 29.8941 \quad 903.0 = 903.0$$

$$P < 0.05 \%$$

Nr.	Diasilic		BS 58		Super Syntrex		Achatit-Biochroma- tic ohne Fasern	
	Wert	Rang	Wert	Rang	Wert	Rang	Wert	Rang
1	220	2.5	220	2.5	250	10.5	220	2.5
2	220	2.5	230	6	290	19.5	270	15
3	240	8	230	6	310	26	300	22
4	250	10.5	230	6	320	30	320	30
5	250	10.5	250	10.5	330	35.5	330	35.5
6	260	13.5	260	13.5	330	35.5	330	35.5
7	280	17	290	19.5	340	43.5	330	35.5
8	280	17	300	22	350	52.5	350	52.5
9	280	17	310	26	350	52.5	350	52.5
10	300	22	310	26	360	61.5	360	61.5
11	310	26	330	35.5	360	61.5	360	61.5
12	310	26	330	35.5	370	67.5	370	67.5
13	320	30	340	43.5	380	74	370	67.5
14	330	35.5	340	43.5	390	80.5	380	74
15	340	43.5	340	43.5	390	80.5	380	74
16	340	43.5	340	43.5	400	84.5	390	80.5
17	350	52.5	340	43.5	400	84.5	410	88
18	350	52.5	350	52.5	430	94	420	90.5
19	350	52.5	350	52.5	440	98.5	430	94
20	350	52.5	360	61.5	440	98.5	430	94

21	360	61.5	370	67.5	450	102.5	430	94
22	360	61.5	380	74	450	102.5	440	98.5
23	360	61.5	380	74	470	107.5	460	105
24	380	74	400	84.5	480	111.5	470	107.5
25	380	74	400	84.5	480	111.5	470	107.5
26	380	74	410	88	480	111.5	470	107.5
27	390	80.5	430	94	500	118	480	111.5
28	410	88	440	98.5	510	122	490	114
29	420	90.5	450	102.5	520	124	500	118
30	500	118	500	118	530	126.5	530	126.5
	$R_1 = 1318.5$			$R_2 = 1478.5$		$R_3 = 2328.5$		$R_4 = 2224.0$

Tabelle XII (1. Teil)

Rang-Test nach Kruskal und Wallis - Aufstellung der Schlagbiegemomente nach 24 Stunden der einzelnen Zemente (Werte in g · cm).

	Achatit-Biochromatic		Achatit-Biochromatic SF 12		Achatit SF 7		Nr.
	Wert	Rang	Wert	Rang	Wert	Rang	
	380	74	600	138.5	670	148.5	1
	450	102.5	630	144	670	148.5	2
	500	118	680	150	690	151.5	3
	500	118	690	151.5	720	155.5	4
	500	118	700	153	730	158.5	5
	520	124	730	158.5	740	161	6
	520	124	730	158.5	760	163	7
	550	129	730	158.5	770	166.5	8
	550	129	750	162	770	166.5	9
	550	129	750	166.5	780	170.5	10

	560	131	780	170.5	810	174	11
	570	132.5	800	172	810	174	12
	570	132.5	820	176.5	810	174	13
	590	135	820	176.5	830	179.5	14
	590	135	830	179.5	830	179.5	15
	590	135	830	179.5	840	184	16
	600	138.5	840	184	840	184	17
	600	138.5	840	184	850	188	18
	610	141.5	840	184	930	194	19
	610	141.5	850	188	950	195.5	20

630	144	870	190	> 1000	203.5	22
630	144	880	191.5	> 1000	203.5	23
640	146	880	191.5	> 1000	203.5	24
660	147	920	193	> 1000	203.5	25
710	154	950	195.5	> 1000	203.5	26
720	155.5	> 1000	203.5	> 1000	203.5	27
770	166.5	> 1000	203.5	> 1000	203.5	28
770	166.5	> 1000	203.5	> 1000	203.5	29
770	166.5	> 1000	203.5	> 1000	203.5	30
$R_5 = 4055.0$		$R_6 = 5299.0$		$R_7 = 5451.5$		

Tabelle XII (2. Teil)

Rang-Test nach Kruskal und Wallis - Aufstellung der Schlagbiegemomente nach 24 Std. der einzelnen Zemente (Werte in g · cm).

$$T = \frac{12}{210 \cdot 211} \cdot 2951125.7 - 3 \cdot 211$$

$$\text{Probe: } \sum_{i=1}^k R_i = \frac{n(n+1)}{2}$$

$$T = 0.000271 \cdot 2951125.7 - 633$$

$$22155.0 = \frac{44310}{2}$$

$$T = 166.7551$$

$$22155.0 = 22155.0$$

$$P < 0.05 \%$$

Tabelle XIII - Änderung der Schlagbiegemoment-Werte von Achatit-Biochromatic ohne Fasern in Abhängigkeit von der Zeit. (Werte in g · cm)

Nr.	1 Stunde		24 Stunden		1 Woche		4 Wochen	
	Wert	Rang	Wert	Rang	Wert	Rang	Wert	Rang
1	170	1	220	4	290	17	250	6.5
2	180	2	270	10.5	290	17	290	17
3	220	4	300	21.5	310	24.5	320	27
4	220	4	320	27	330	32.5	340	39.5
5	250	6.5	330	32.5	330	32.5	350	44
6	270	10.5	330	32.5	340	39.5	370	54.5
7	270	10.5	330	32.5	340	39.5	390	66
8	270	10.5	350	44	340	39.5	400	71.5
9	270	10.5	350	44	360	48.5	400	71.5
10	270	10.5	360	48.5	360	48.5	410	75.5
11	280	14	360	48.5	360	48.5	430	84
12	290	17	370	54.5	370	54.5	430	84
13	290	17	370	54.5	380	60	440	90.5
14	300	21.5	380	60	380	60	440	90.5
15	300	21.5	380	60	380	60	440	90.5
16	300	21.5	390	66	390	66	450	95
17	310	24.5	410	75.5	390	66	450	95
18	320	27	420	79	390	66	460	98
19	330	32.5	430	84	390	66	460	98
20	330	32.5	430	84	390	66	460	98

21	330	32.5	430	84	410	75.5	470	103
22	340	39.5	440	90.5	420	79	470	103
23	340	39.5	460	98	420	79	480	107.5
24	360	48.5	470	103	430	84	510	113
25	370	54.5	470	103	440	90.5	520	114.5
26	370	54.5	470	103	440	90.5	520	114.5
27	400	71.5	480	107.5	450	95	530	116.5
28	400	71.5	490	109.5	470	103	540	118
29	410	75.5	500	111.5	490	109.5	560	119.5
30	430	84	530	116.5	500	111.5	560	119.5

	R_1	=	870.5	R_2	=	1989.5	R_3	=	1869.5	R_4	=	2530.5
--	-------	---	-------	-------	---	--------	-------	---	--------	-------	---	--------

$$T = \frac{12}{120 \cdot 121} \cdot 487144.70 - 3 \cdot 121$$

$$\text{Prob:} \sum_{i=1}^k R_i = \frac{n(n+1)}{2}$$

$$T = 0.000826 \cdot 487144.7 - 363$$

$$7260.0 = \frac{14520}{2}$$

$$T = 39.3815$$

$$7260.0 = 7260.0$$

$$P < 0.05 \sigma_0$$

Tabelle XIV - Änderung der Schlagbiegemoment-Werte von Achatit-Biochromatic in Abhängigkeit von der Zeit (Werte in g · cm)

Nr.	1 Stunde		4 Stunden		1 Woche		4 Wochen	
	Wert	Rang	Wert	Rang	Wert	Rang	Wert	Rang
1	340	1	380	2	400	3	450	5.5
2	410	4	450	5.5	460	7	500	12.5
3	490	8	500	12.5	500	12.5	540	21.5
4	500	12.5	500	12.5	500	12.5	550	27
5	500	12.5	500	12.5	520	18	570	41
6	530	20	520	18	550	27	590	51
7	540	21.5	520	18	550	27	590	51
8	550	27	550	27	560	34	590	51
9	550	27	550	27	560	34	600	58
10	550	27	550	27	570	41	620	71
11	560	34	560	34	570	41	630	75
12	560	34	570	41	580	46.5	650	82
13	570	41	570	41	580	46.5	650	82
14	570	41	590	51	600	58	650	82
15	570	41	590	51	600	58	660	86
16	570	41	590	51	610	65.5	670	89
17	590	51	600	58	610	65.5	690	92
18	600	58	600	58	610	65.5	700	95.5
19	610	65.5	600	58	610	65.5	700	95.5

21	620	71	610	65.5	630	75	700	95.5
22	650	82	630	75	630	75	780	111
23	700	95.5	630	75	640	78.5	800	113
24	700	95.5	640	78.5	650	82	840	114
25	710	101	660	86	660	86	850	115
26	710	101	710	101	670	89	860	116
27	720	104.5	720	104.5	670	89	870	117.5
28	740	106	770	108.5	680	91	870	117.5
29	770	108.5	770	108.5	710	101	880	119
30	790	112	770	108.5	710	101	890	120
$R_1 = 1609.5$				$R_2 = 1581.5$	$R_3 = 1666.5$	$R_4 = 2402.5$		

$$\text{Probe: } \sum_{i=1}^k R_i = \frac{n(n+1)}{2}$$

$$7260.0 = \frac{14520}{2}$$

$$\underline{\underline{7260.0 = 7260.0}}$$

$$T = \frac{12}{120 \cdot 121} \cdot 454695.37 - 3 \cdot 121$$

$$T = 0.000826 \cdot 454695.37 - 363$$

$$\underline{\underline{T = 12.5784}}$$

$$\underline{\underline{0.5\% < P < 1\%}}$$

Tabelle XV

Rang-Test nach Wilcoxon

Schlagbiegemoment-Werte von Achatit-

Biochromatic ohne Fasern und Achatit-

Biochromatic nach 1 Stunde (Werte in g · cm)

Nr.	Achatit-Biochroma- tic ohne Fasern		Achatit- Biochromatic	
	Wert	Rang	Wert	Rang
1	170	1	340	23
2	180	2	410	30.5
3	220	3.5	490	33
4	220	3.5	500	34.5
5	250	5	500	34.5
6	270	8	530	36
7	270	8	540	37
8	270	8	550	39
9	270	8	550	39
10	270	8	550	39

11	280	11	560	41.5
12	290	12.5	560	41.5
13	290	12.5	570	44.5
14	300	15	570	44.5
15	300	15	570	44.5

Tabelle XVI

Rang-Test nach Wilcoxon

Schlagbiegemoment-Werte von Achatit-

Biochromatic ohne Fasern und Achatit-

Biochromatic nach 24 Stunden (Werte in g · cm)

Achatit-Biochroma- tic ohne Fasern		Achatit- Biochromatic	
Wert	Rang	Wert	Rang
220	1	380	15
270	2	450	24
300	3	500	32.5
320	4	500	32.5
330	6	500	32.5
330	6	520	35.5
330	6	520	35.5
350	8.5	550	39
350	8.5	550	39
360	10.5	550	39

360	10.5	560	41
370	12.5	570	42.5
370	12.5	570	42.5
380	15	590	45
380	15	590	45

17	310	17	590	47
18	320	18	600	48
19	330	20	610	49.5
20	330	20	610	49.5
21	330	20	620	51
22	340	23	650	52
23	340	23	700	53.5
24	360	25	700	53.5
25	370	26.5	710	55.5
26	370	26.5	710	55.5
27	400	28.5	720	57
28	400	28.5	740	58
29	410	30.5	770	59
30	430	32	790	60
$S_1 = 474.5$		$S_2 = 1355.5$		

$$ES_1 = 15 \cdot 61 = 915$$

$$\sigma S_1 = \sqrt{\frac{30 \cdot 915}{6}} = 67.64$$

$$S_1 - ES_1 = 474.5 - 915 = - 440.5$$

$$u = \frac{- 440.5}{67.64} = - 6.51$$

$$P < 0.01\%$$

410	18	600	48
420	19	600	48
430	21	600	48
430	21	610	50.5
430	21	610	50.5
440	23	630	52.5
460	25	630	52.5
470	27	640	54
470	27	660	55
470	27	710	56
480	29	720	57
490	30	770	59
500	32.5	770	59
530	37	770	59
$S_1 = 495.5$		$S_2 = 1334.5$	

$$ES_1 = 15 \cdot 61 = 915$$

$$\sigma S_1 = \sqrt{\frac{30 \cdot 915}{6}} = 67.64$$

$$S_1 - ES_1 = 495.5 - 915 = - 419.5$$

$$u = \frac{- 419.5}{67.64} = - 6.20$$

$$P < 0.01\%$$

Tabelle XVII

Rang-Test nach Wilcoxon

Schlagbiegemoment-Werte von Achatit-

Biochromatic ohne Fasern und Achatit-

Biochromatic nach 1 Woche (Werte in g · cm)

Nr.	Achatit-Biochromatic ohne Fasern		Achatit-Biochromatic	
	Wert	Rang	Wert	Rang
1	290	1.5	400	21
2	290	1.5	460	29
3	310	3	500	33
4	330	4.5	500	33
5	330	4.5	520	35
6	340	7	550	36.5
7	340	7	550	36.5
8	340	7	560	38.5
9	360	10	560	38.5
10	360	10	570	40.5
11	360	10	570	40.5
12	370	12	580	42.5
13	380	14	580	42.5
14	380	14	600	44.5
15	380	14	600	44.5
16	390	18	610	47

Tabelle XVIII

Rang-Test nach Wilcoxon

Schlagbiegemoment-Werte von Achatit-

Biochromatic ohne Fasern und Achatit-

Biochromatic nach 4 Wochen (Werte in g · cm)

Achatit-Biochromatic ohne Fasern		Achatit-Biochromatic	
Wert	Rang	Wert	Rang
250	1	450	17
290	2	500	25
320	3	540	30.5
340	4	550	32
350	5	570	35
370	6	590	37
390	7	590	37
400	8.5	590	37
400	8.5	600	39
410	10	620	40
430	11.5	630	41
430	11.5	650	43
440	14	650	43
440	14	650	43
440	14	660	45

ZUSAMMENFASSUNG

Aus einer Reihe von Silikatzementen mit und ohne Glasfaserzusatz wurden Untersuchungen zur Bestimmung der Druckfestigkeit, Löslichkeit und Schlagbiegefestigkeit (als Maß für die Kantenfestigkeit) angestellt.

Als Materialien wurden die auf dem deutschen Markt gängigsten Silikatzeemente ausgewählt (Diasilic, BS 58, Super Syntrex), als sog. Gitterfaserzement wurde Achatit-Biochromatic benutzt. Außerdem wurden von der Firma Vivadent Versuchsmaterialien zur Verfügung gestellt, die mit einer Spezialfaser versehen waren (Achatit-Biochromatic SF 12 und Achatit SF 7). Zusätzlich wurde Achatit-Biochromatic ohne Fasern untersucht, um einen direkten Vergleich zwischen Silikatzement mit und ohne Glasfaserzusatz zu haben.

Es zeigte sich, daß der Glasfaserzusatz keinen wesentlichen Einfluß im positiven oder negativen Sinn auf die Größe der Druckfestigkeit und Löslichkeit hat. Durch den Zusatz von Glasfasern wurde aber die Schlagbiegefestigkeit um ca. 50% erhöht und durch den Zusatz einer Spezialfaser, die eine verbesserte Haftung in der Silikatzement-Grundmasse hatte, sogar um mehr als 100% gesteigert.

Um festzustellen, wie sich dieser Unterschied in der Schlagbiegefestigkeit in Abhängigkeit von der Zeit verhielt (alle Untersuchungen wurden 24 Stunden nach Anrührbeginn vorgenommen), wurde zusätzlich die Schlagbiegefestigkeit des Achatit-Biochromatic und die des Achatit-Biochromatic ohne Fasern nach verschiedenen Zeiten verglichen. Es zeigte sich, daß die Glasfaser dem Silikatzement sofort (1 Stunde nach Anrührbeginn) eine hohe Schlagbiegefestigkeit verleiht und der nach 24 Stunden gemessene Unterschied von ca. 50% auch nach 4 Wochen noch besteht.

Die statistische Signifikanz der gemessenen Unterschiede (von Schlagbiegefestigkeit und Druckfestigkeit) wurde mit Hilfe von Rang-Tests nach Wilcoxon und nach Kruskal und Wallis ermittelt. Die Unterschiede in den Meßergebnissen sind statistisch signifikant ($P \leq 1\%$).

LITERATURVERZEICHNIS

- Block, G.: Systematische und vergleichende Untersuchungen an einigen Silikat-
zementen europäischer und amerikanischer Herkunft mit und ohne
Gitterkomponente. Med. Inaug. Diss. Mainz 1959
- DIN 51 222: Pendelschlagwerke Januar 1957
- DIN 51 230: Dynstat-Gerät zur Bestimmung von Biegefestigkeit und Schlag-
zähigkeit an kleinen Proben. Januar 1962
- Hattemer, W. N.: Über die Kantenfestigkeit einiger Füllungswerkstoffe:
Zahnärztliche Rundschau 7, 135-137 (1957)
- Ders.: Physikalisch-chemische Eigenschaften der neueren Füllungsmaterialien
und Güte der Füllung.
Zahnärztliche Welt/Reform 9, 240-242 (1957)
- Mc Conell, D. and Brawley, R. G.: Compressive Strength of "Reinforced"
Silicate Cement. J. Prost. Dent. 10, 6. 1092-1093 (1960)
- Paffenbarger, G. C., Schoonover, I. C. u. W. Souder: Dental Silicate
Cements: Physical and Chemical Properties and a Specification:
J. Am. Dent. Ass. and D. Cosmos 25, 32 (1938)
- Paffenbarger, G. C., Swaney, A. C., Schoonover, I. C. u. G. Dickson:
American Dental Association Specification Nr. 9 For Dental Silicate
Cement: First Revision Effective July 1st. 1950
J. Am. Dent. Ass. 40, 2 186 (1950)
- Pfanzagl, J.: Allgemeine Methodenlehre der Statistik, Sammlung Götschen
747/747 a. 140 ff. Berlin (1962)
- Riethe, P. u. H. Sattler: Präparationen von Kavitäten der Klasse 4
Zahnärztliche Prax. 21, 241-244 (1961)
- Rottke, R.: Untersuchungen über die sogenannte Kantenfestigkeit von Front-
zahnfüllmaterialien.
Zahnärztl. Welt 10, 270-272 (1954)

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Dr. RIETHE für die Überlassung der Arbeit und seine freundliche Unterstützung auf das herzlichste danken.

Mein Dank gilt ebenfalls den Herren Dr. Baumann und G. Beham für die wertvollen Anregungen.

Lebenslauf

Ich, Kurt Axel Schulz, wurde am 22.4.1940 in Zwickau/Sachsen als Sohn des Zahnarztes Dr. Kurt Schulz und seiner Ehefrau Maria Schulz, geb. Baldauf, geboren.

Eingeschult wurde ich im Herbst 1946 in die Volksschule zu Annaberg im Erzgebirge, wechselte aber noch im gleichen Schuljahr in die Volksschule in Lugau über, die ich bis Mitte 1949 besuchte. Zu dieser Zeit zog ich mit meinen Eltern nach Wiesbaden. Ich besuchte bis Ostern 1951 eine Wiesbadener Volksschule und von 1951 bis 1960 die Wiesbadener Gutenberg-Schule, wo ich im Februar 1960 mein Abitur ablegte.

Ich immatrikulierte mich im Sommersemester 1960 an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz in der Medizinischen Fakultät und studierte Medizin und Zahnmedizin.

Die naturwissenschaftliche Vorprüfung legte ich im April 1961, die ärztliche und zahnärztliche Vorprüfung im Oktober 1962 mit Erfolg ab.

Das ärztliche Staatsexamen bestand ich vollständig im Januar 1966, das zahnärztliche Staatsexamen im Juni 1967.

